

NIMSフォーラム 10:45~11:00

# 環境エネルギー材料のGREEN表界面計測技術

**GREEN Surface and Interface Analysis of Energy and Environment  
Materials**

藤田大介 三石和貴 橋本綾子 野口秀典 増田卓也 石田暢之

ナノ材料科学環境拠点(GREEN)

国立研究開発法人物質・材料研究機構



Global  
Research  
Center for  
**GREEN**  
Environment  
and Energy  
based on  
Nanomaterials  
Science

ナノ材料科学環境拠点

Global Research Center for Environment and  
Energy based on Nanomaterials Science



文部科学省  
『ナノテクノロジーを活用した  
環境技術の研究開発』  
プログラム

平成21年度～平成30年度

NIMSは本プログラムに採択され  
「ナノ材料科学環境拠点 (GREEN)」  
設立

## 太陽光利用分野

コーディネーター  
宮野 健次郎

- 太陽光発電  
光電変換原理解明  
高効率化と新材料開発
- 光触媒  
利用可能な光の波長の拡大  
量子効率の向上

特別推進チーム  
ペロブスカイト太陽電池

研究グループ  
光化学エネルギー変換

## 参画機関

北海道大学 八木 一三  
名古屋大学 入山 恭寿  
トヨタ自動車

## 計算分野

コーディネーター 大野 隆央  
電子・原子ダイナミクス解析、電子移動、イオン拡散

研究グループ  
グリーン計算科学、界面電子移動理論  
電池新材料探索、電極触媒理論

太陽光から出発する  
エネルギーフローの共通課題解決  
計算と実験の連携・融合  
界面現象の理解と制御

## 計測分野

コーディネーター 藤田 大介  
表面・界面のその場解析、動作環境、固液界面

研究グループ  
ナノ表界面計測、環境制御顕微鏡観察  
材料界面動的観察、ナノ界面レーザー計測  
イオンビーム応用解析、固液界面解析

## 電池分野

コーディネーター  
魚崎 浩平

- 二次電池  
高容量化  
安全性確保（全固体化）
- 燃料電池  
固体電解質、電極の高効率化  
長寿命化

特別推進チーム  
全固体電池  
リチウム空気電池

研究グループ  
ナノ構造制御電極触媒  
固体酸化物形燃料電池材料設計  
高分子電解質形燃料電池  
界面制御電池材料創製  
革新高分子電解質設計  
電極触媒精密設計

# GREEN 先端計測部門

多様な環境場制御、表界面*in situ*ナノ計測技術開発  
環境エネルギー材料の機能発現メカニズムを解明



ナノ表界面計測  
藤田 大介  
石田 暢之  
酒井 智香子

環境制御顕微鏡観察  
橋本 綾子

材料界面動的観察  
三石 和貴  
Lei Dan

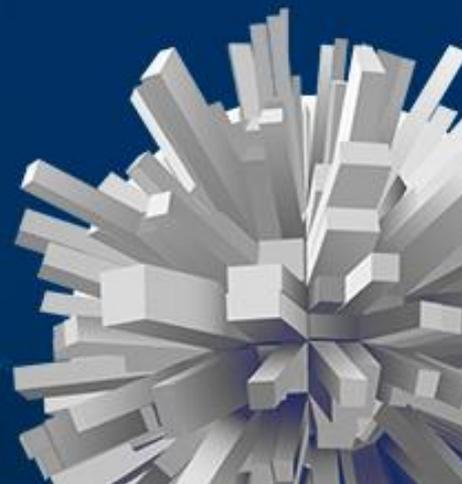
ナノ界面レーザー計測  
野口 秀典  
富田 健太郎

イオンビーム応用解析  
加連 明也

固液界面解析  
増田 卓也



次代をになう若手を育成



産官学が連携する研究拠点の形成



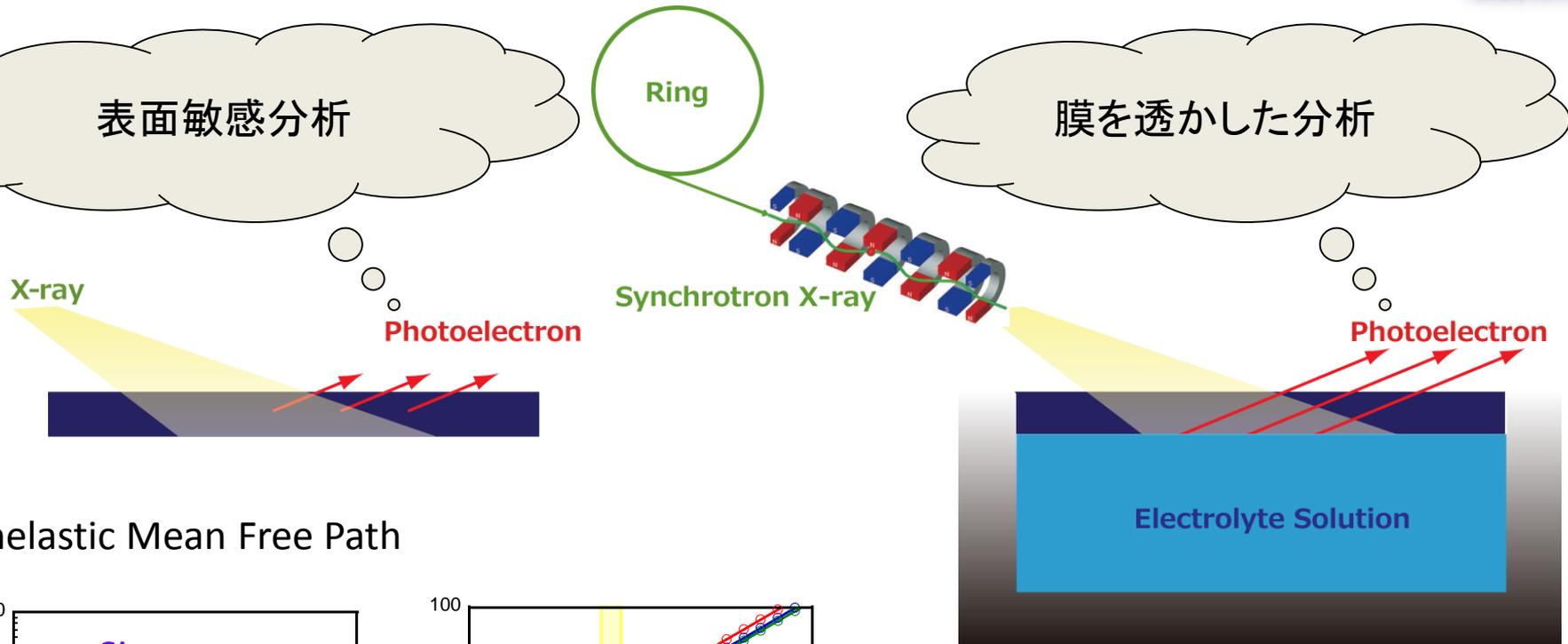
# 硬X線光電子分光の利用によるその場XPS測定

T. Masuda

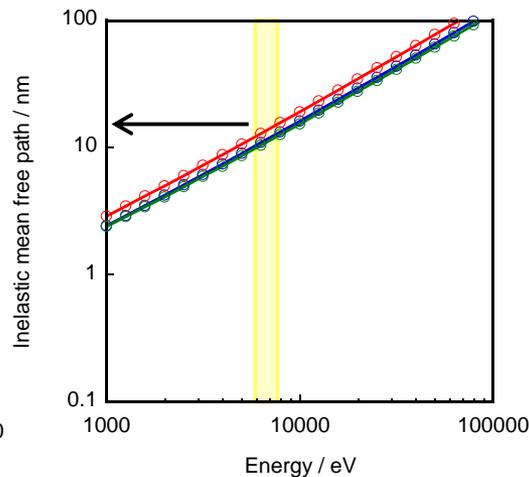
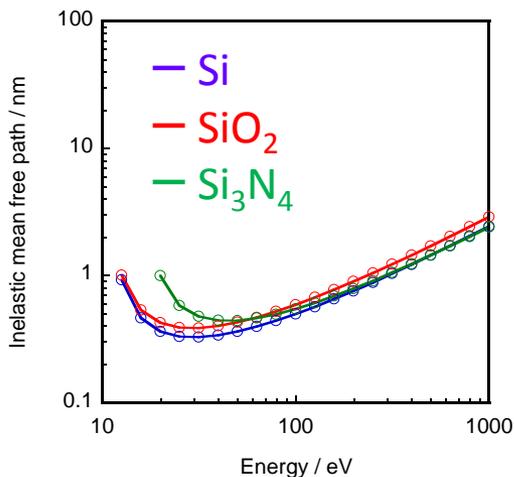


表面敏感分析

膜を透かした分析



## Inelastic Mean Free Path



$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_b - \phi$$

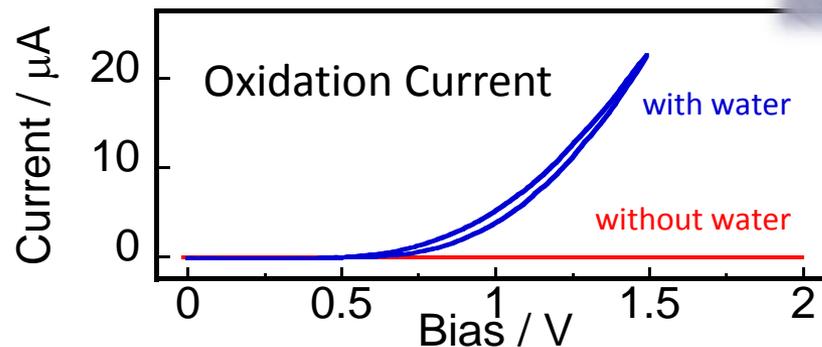
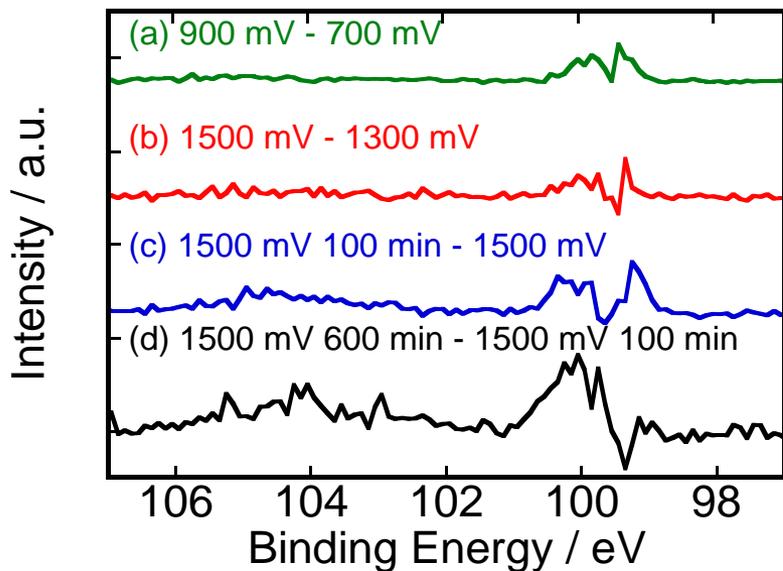
硬X線(高エネルギーX線)を照射

高運動エネルギー光電子が放出

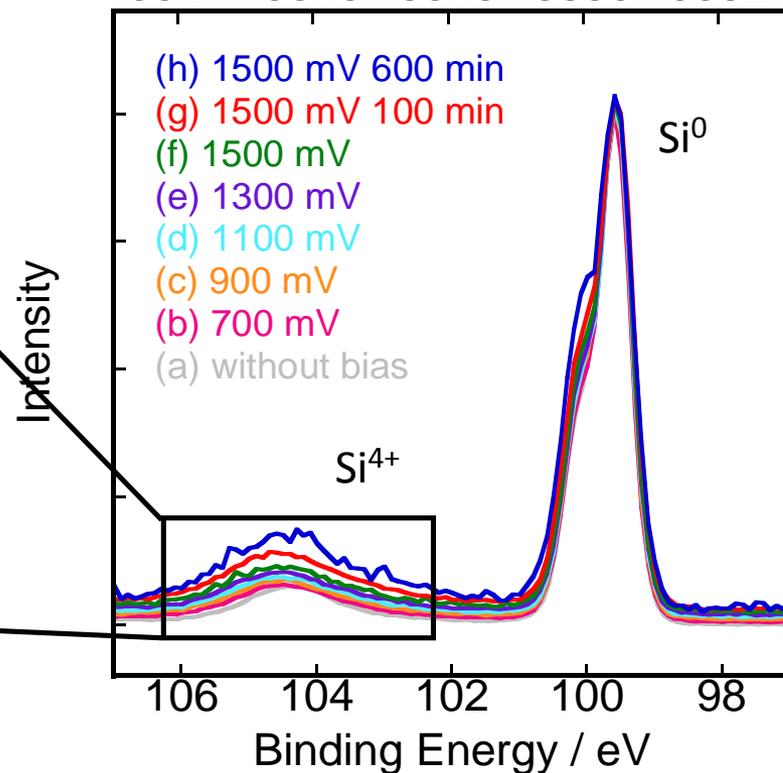
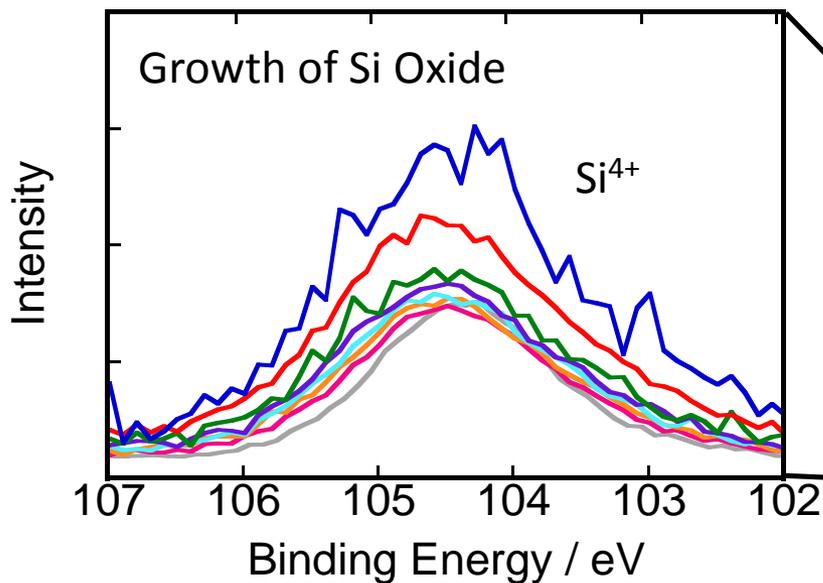
# その場電気化学XPSのデモンストレーション



T. Masuda



Kinetic Energy / eV  
5844 5846 5848 5850 5852

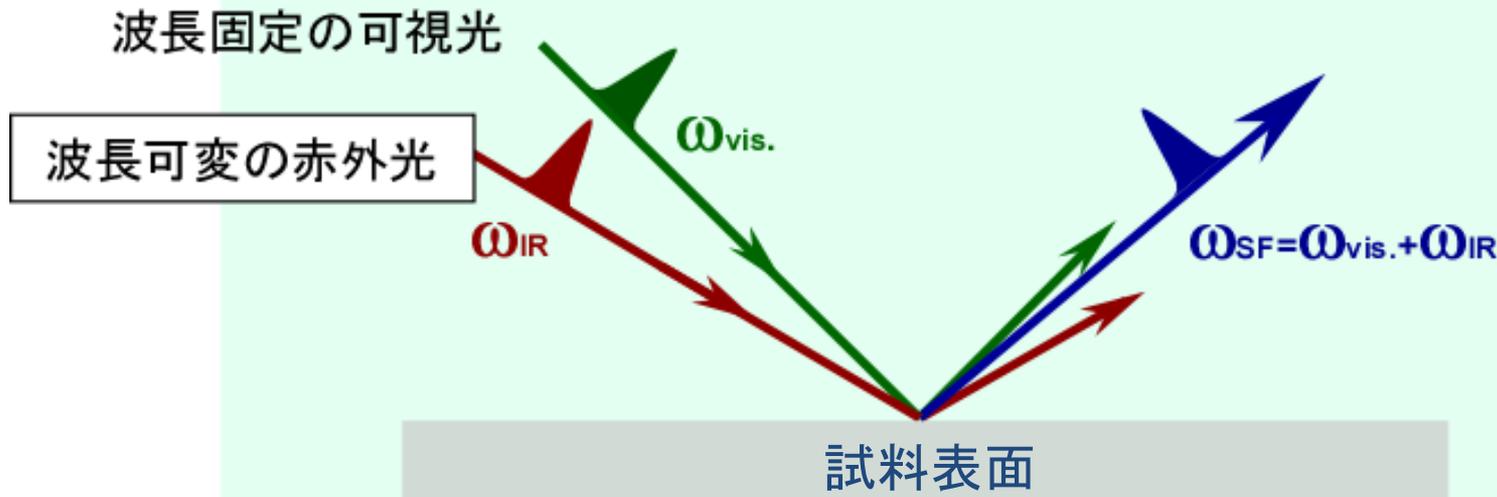


# 和周波発生分光法 (Sum Frequency Generation Spectroscopy)



H. Noguchi

$$P^{(2)}(\omega_{SF}=\omega_{vis.}+\omega_{IR}) = \chi^{(2)}:E(\omega_{vis.})E(\omega_{IR})$$



**特徴** 二次非線形光学効果分光法、反転対称性を持たない場でのみ和集波光が発生

- 反転対称性を持たない、表面・界面のみの情報が選択的に得られる
- 単分子レベルの高感度の測定が可能
- パルスレーザーを使用するので、レーザーのパルス幅で決まる高時間分解測定が可能
- 光が到達可能であれば、固／気、固／液、液／液、固／固界面の測定が可能

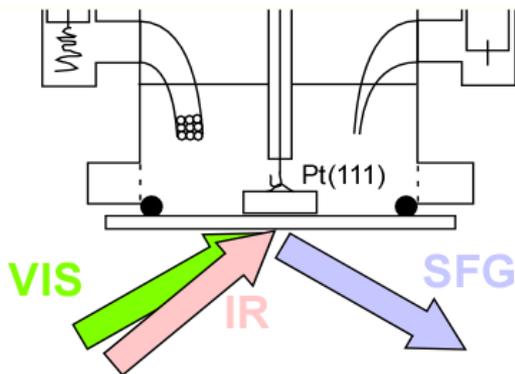
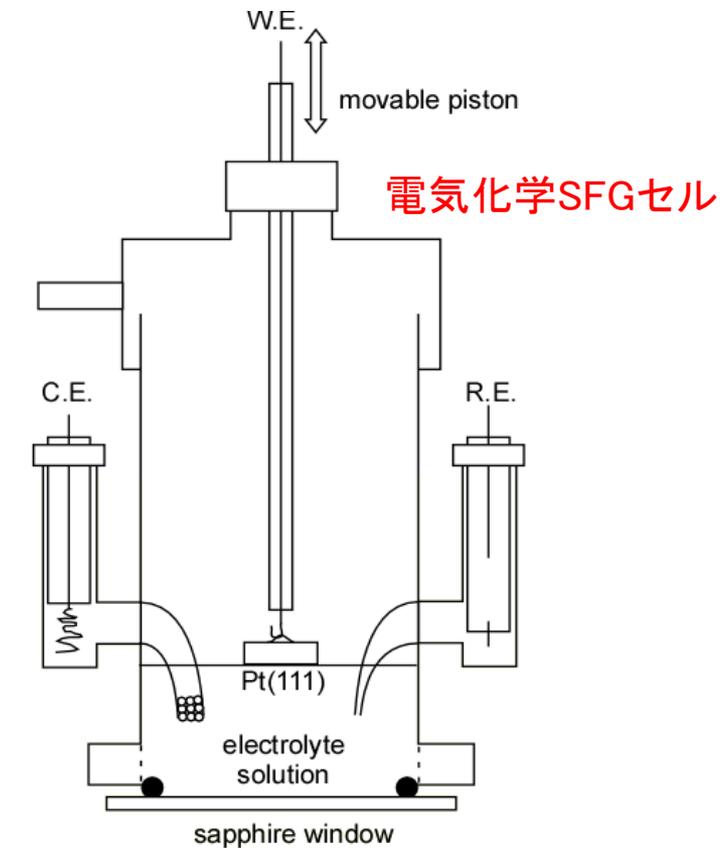
**応用**

- 触媒反応、電極反応、生体界面反応のリアルタイム追跡



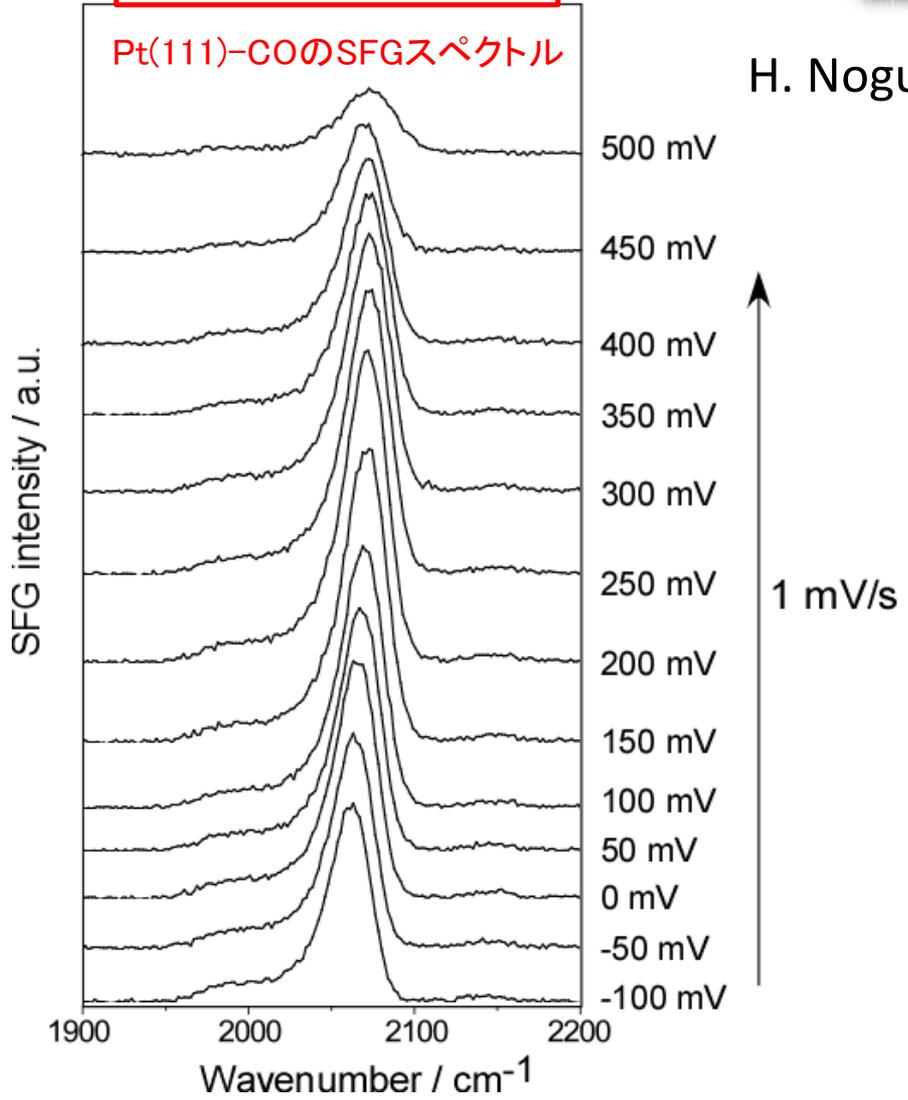
H. Noguchi

# Pt(111)電極上に吸着したCOのSFGスペクトル



可視光波長 : 560 nm

Pt(111)-COのSFGスペクトル



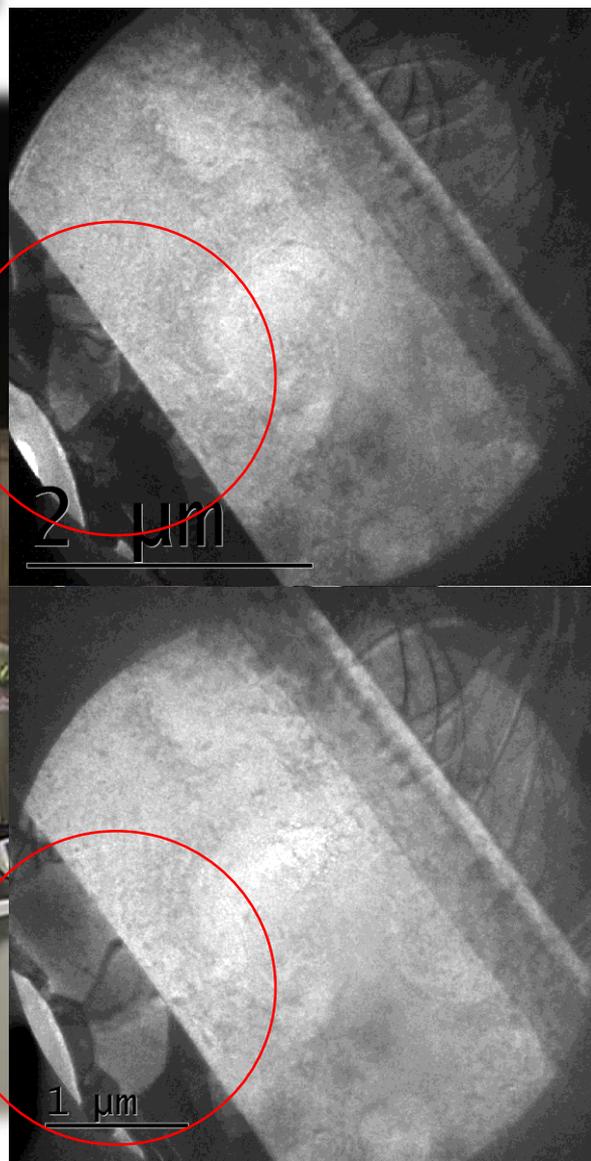
●Pt(111)上に吸着したCOのSFG強度:ある電位で増強



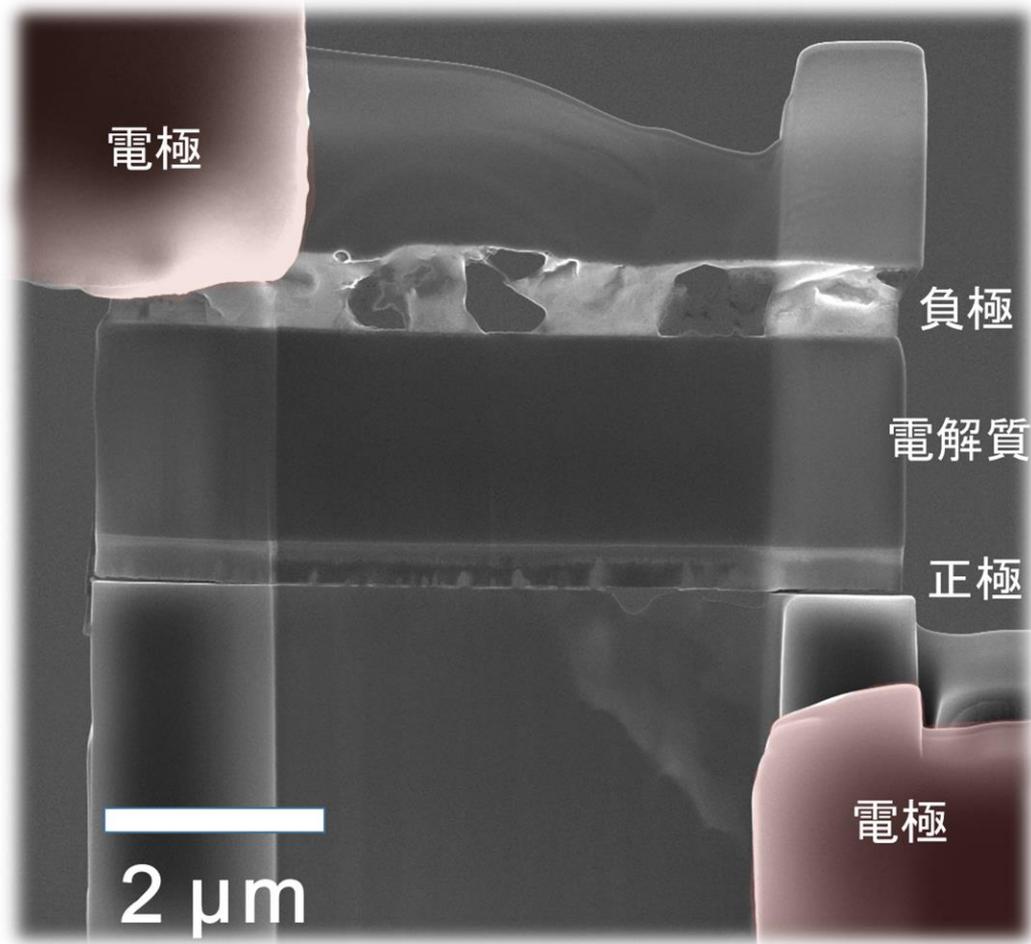
# 全固体2次電池のその場充放電観察による構造変化の観察

Mitsubishi & Dan

全固体電池の性能向上やサイクル劣化メカニズム  
透過電子顕微鏡その場観察技術の開発



CV取得後の変化の例  
負極材料の変化を動的に観察



FIBによって作製されたナノサイズ全固体2次電池の例

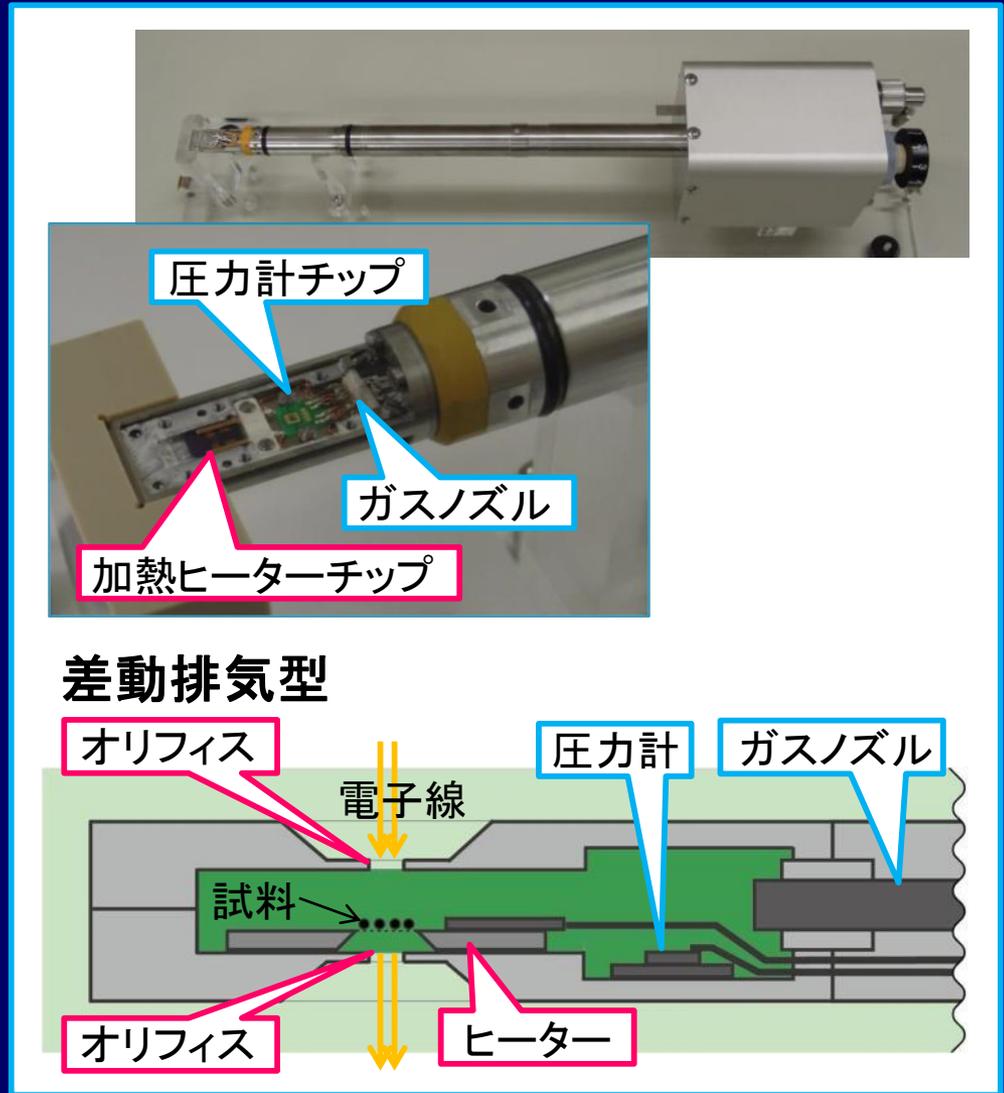
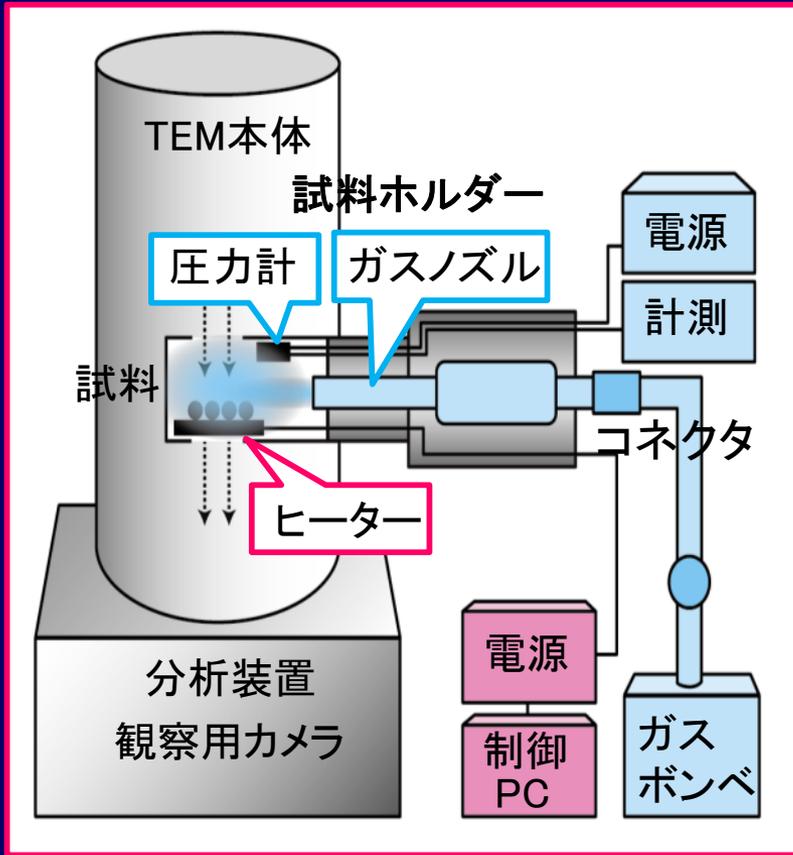
GREEN 全固体電池特別推進チームでの共同研究

# 触媒材料観察のためのシステムの開発



A. Hashimoto

## ■ ガス中加熱TEM試料ホルダーシステムの開発



触媒材料の触媒反応観察

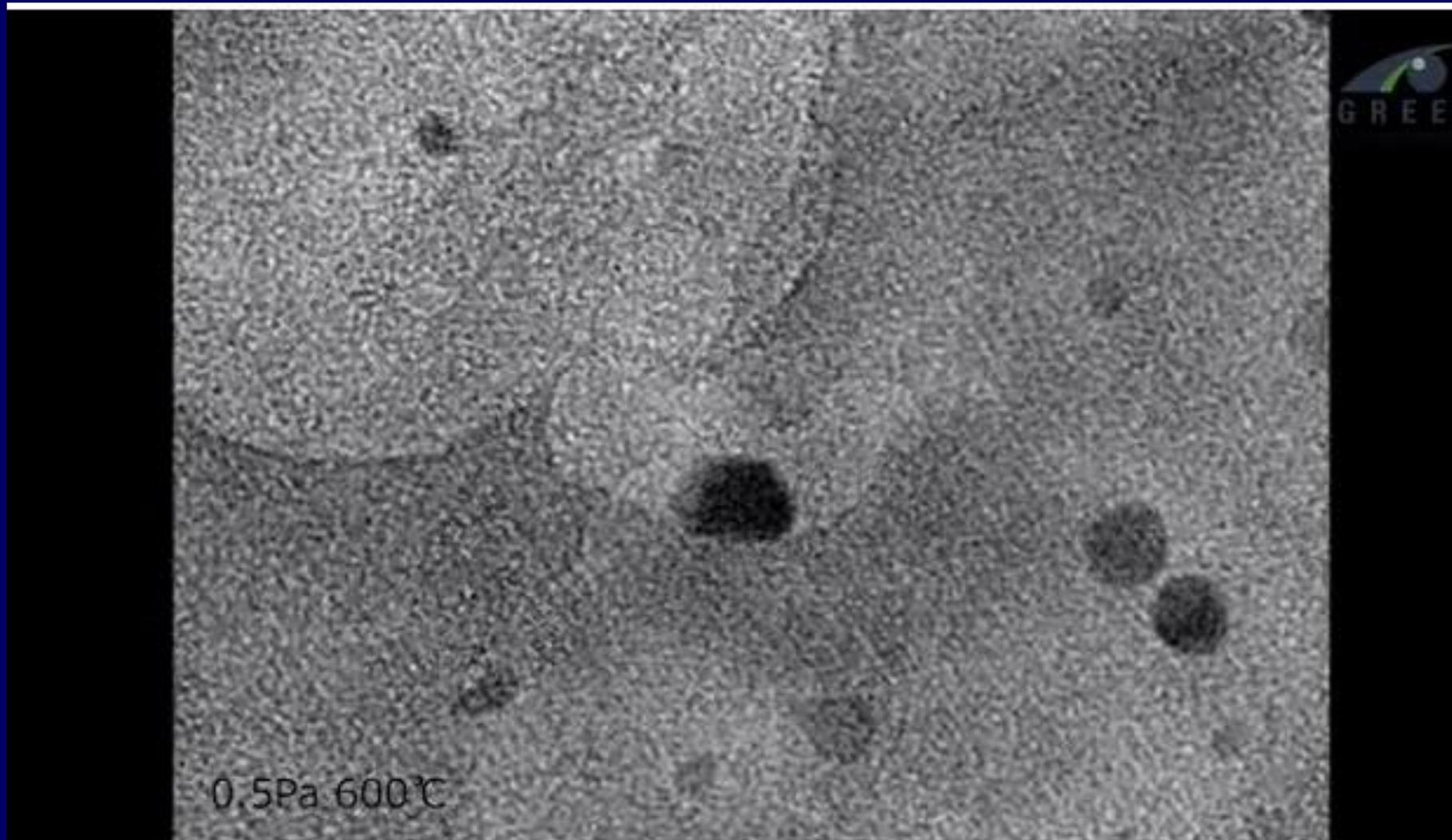
# 触媒材料のガス雰囲気加熱その場観察



A. Hashimoto

## ■ 白金粒子のチャネリング現象のその場観察

グラフェン層上に分散させた白金ナノ粒子

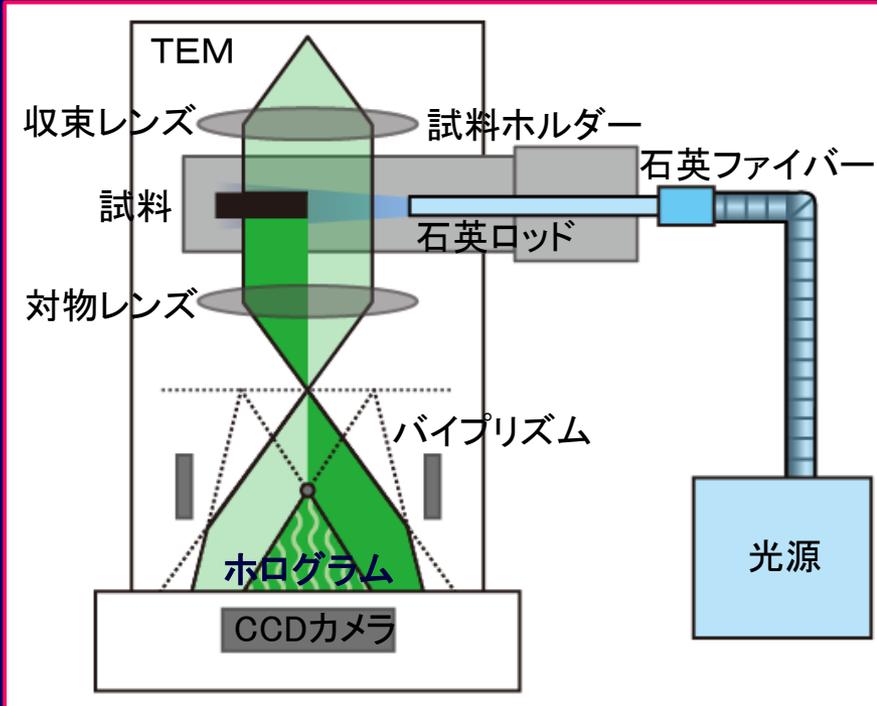


# 太陽光利用材料観察のためのシステム開発



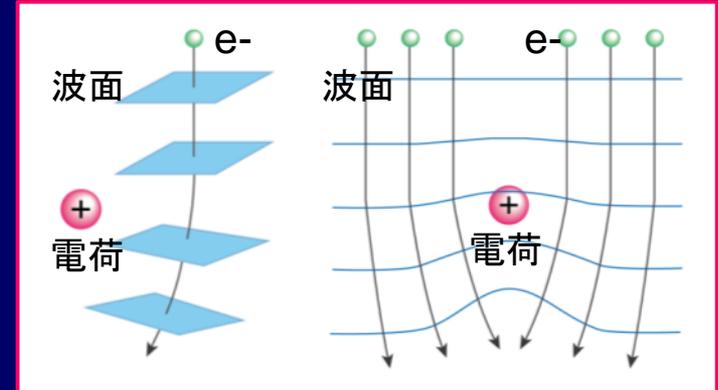
A. Hashimoto

## ■ 光照射その場観察システム



## ■ 電子線ホログラフィー

ホログラフィー  
微小領域の電場や磁場の変化を観察



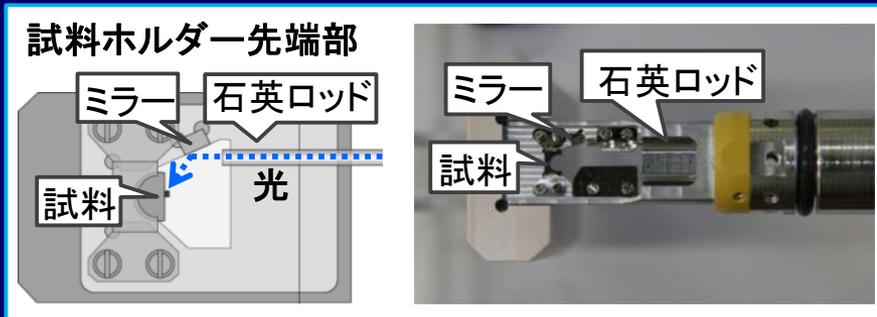
位相変化 ⇔ 電位分布

$$\theta(x) = C_E V_o t(x)$$

$C_E$ : 定数

$V_o$ : 内部ポテンシャル

$t$ : 試料の厚さ



太陽光利用材料の電位分布解析

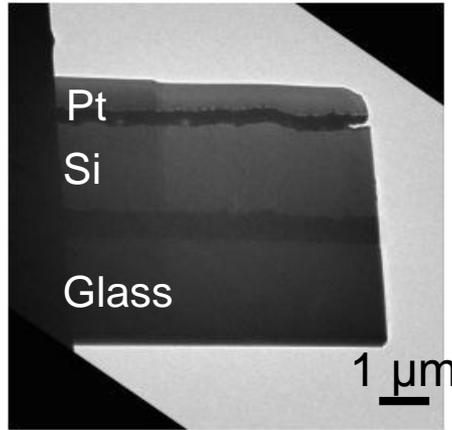
# 太陽光利用材料のその場観察



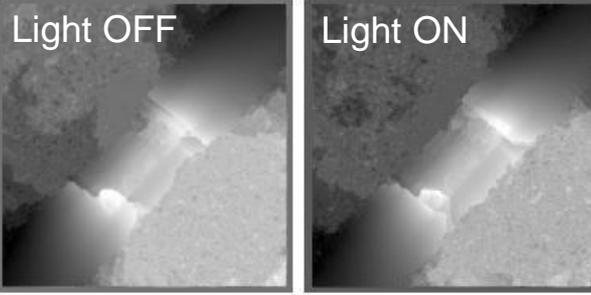
A. Hashimoto

## ■ 光照射下電子線ホログラフィー

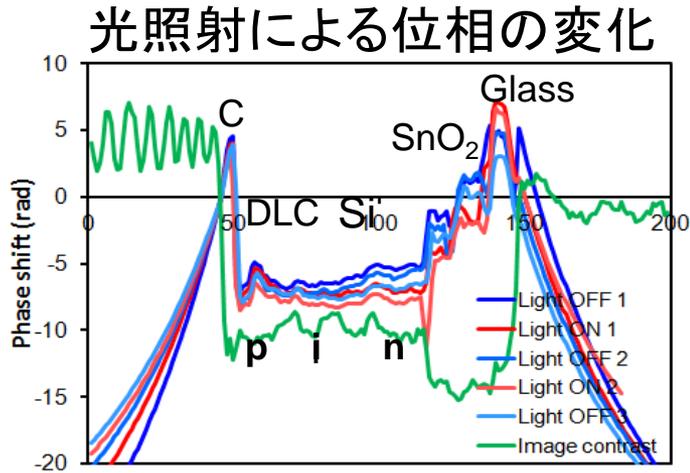
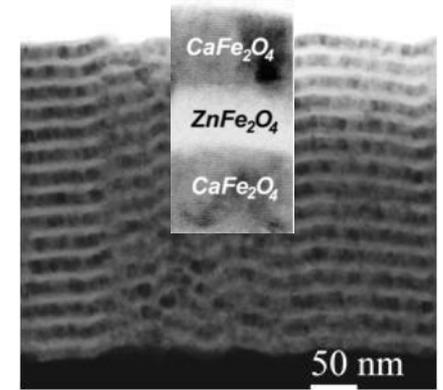
### シリコン系太陽電池



### 位相像

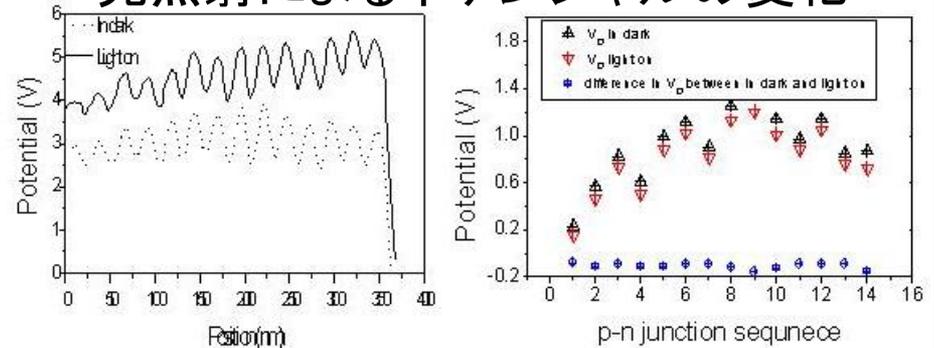


### 酸化物系太陽電池



A. Hashimoto et al. in preparation

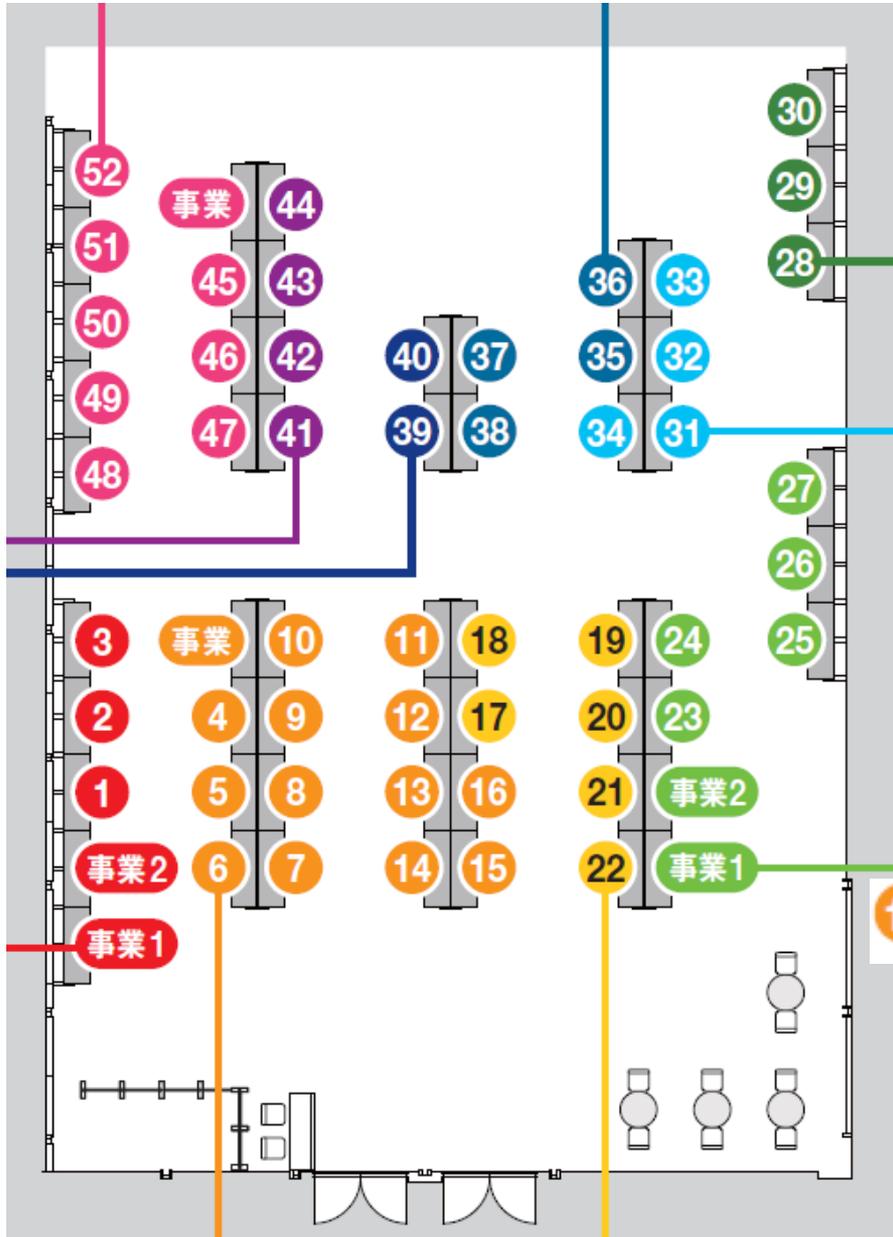
### 光照射によるポテンシャルの変化



J. Xing et al. Appl. Phys. Lett.

太陽電池の光電効果の測定に成功

# まとめ SUMMARY



16 環境エネルギー材料の GREEN 表界面計測技術

エネルギー(発電・ストレージ)材料

ご清聴ありがとうございました。  
THANK YOU for YOUR ATTENTION